

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71263

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 6/18
// H 01 B 1/06

識別記号

庁内整理番号
7239—5H
8222—5E

④ 公開 昭和59年(1984)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 固体電池

① 特 願 昭57—181368

② 出 願 昭57(1982)10月18日

⑦ 発 明 者 今井淳夫
川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑧ 発 明 者 宮村雅隆
川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑫ 発 明 者 杉内政美
川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑬ 発 明 者 真竹茂
川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑪ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地

④ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

固体電池

2. 特許請求の範囲

(1) 負極層が金属リチウムまたはリチウムイオンを供給する合金、化合物からなり、固体電解質がポリメチルメタクリレート (PMMA) と過塩素酸リチウム (LiClO_4)、弗化リチウム (LiF)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、塩化リチウムアルミニウム (LiAlCl_4)、硼弗化リチウム (LiBF_4)、燐弗化リチウム (LiPF_6) の群から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩とポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレンオキシド (PPO) の少なくとも一種から成る複合物であり、正極が、活物質として、二硫化チタン、二硫化鉄、二硫化バナジウム、二硫化モリブデン、リン硫化、ニッケル、リンセシン化鉄、少量のリチウムを含む二酸化コバルト、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、三酸化タングステン、酸化ビスマス、酸化銅、三硫化モリブデン、ヨウ化鉛、ヨウ化ビ

スマス、ヨウ化アンチモンの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有して成ることを特徴とする固体電池。

(2) 特許請求の範囲第1項において固体電解質の製膜法として上記固体電解質成分を溶媒中に溶解し、正極または負極上に塗布し乾燥固化せしめることを特徴とする固体電池。

(3) 特許請求の範囲第2項において溶媒がメチルイソブチルケトン (MIBK) である事を特徴とする固体電池。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は固体電池更に詳しくは、厚みが薄く、長時間に亘り安定した開路電圧を維持し、かつ安価に製造できるリチウム固体電解質電池に関する。

〔発明の技術的背景及びその問題点〕

近年、IC、LSI化が急速に進む電子機器分野においては、その電源として小型、薄形、軽量で液漏れがなくエネルギー密度の高い固体電池への要望が高まっている。

このような要望を満たす固体電池として、リチウムイオン伝導度の大きい固体電解質を用いたリチウム固体電池が知られている。

このうち、代表的なものとしては、負極活物質に金属リチウム箔、固体電解質にヨウ化リチウム (LiI) とアルミナ (Al_2O_3) の混合粉末、更に正極活物質としてヨウ化鉛 (PbI_2) と硫化鉛 (PbS) と鉛 (Pb) との混合粉末を用い、これらをこの順序で積層した後、全体を加圧成形して成るリチウム固体電池がある。

しかしながら、上記のリチウム固体電池において、固体電解質中のヨウ化リチウムは吸湿性に富むので、実際には $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの含水結晶の形で存在している。これらのヨウ化リチウムの含水結晶は、その含水量によつてリチウムイオン伝導度を変動せしめるとともに、その吸湿された水が負極活物質である金属リチウム箔と化学反応を起すという不都合な事態を招くことがある。

そのため、ヨウ化リチウムとアルミナの混合粉

(3)

抗を低減することは限界があつた。

また、②の方法にあつては、①の方法の場合よりも Li_3N の層を薄くすることはできるが、薄膜形成のためには高価で複雑な装置を必要としかつ薄膜形成に長時間を要する、下地層と化学反応をする場合があるなどの問題点があり、未だ一般化されていない。

またリチウムイオンを含有する塩類を高分子樹脂類に含有させて膜として、リチウムイオン導電性電解質膜を得る方法も知られているが、電池として十分な低抵抗膜が得られ難く、且薄い膜が簡単に得られない場合もあつた。

〔発明の目的〕

本発明はかかる有機高分子とリチウム塩の複合電解質の一種に適切な添加物を加えることにより、電池として実用性のある低抵抗化を実現し、更にこれを簡便な方法で電解質膜を得ることのできる固体電池を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明の電池は負極が金属リチウム、またはリ

末にかえて吸湿性が小さくかつリチウムイオン伝導度の大きい ($10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 窒化リチウム (Li_3N) の粉末をプレス成形して固体電解質のペレットとして用いるリチウム固体電池が開発されている。

しかしながら、上記の電池にあたつては、固体電解質 (Li_3N) 層の電気抵抗が高く、その結果、電池の内部抵抗が上昇するという欠点があつた。この欠点を解決するために、① Li_3N の粉末をプレス成形してペレット化する際に、その厚みを可能な限り薄くする、② Li_3N を活物質の表面にスパッタ又は蒸着して Li_3N の薄膜を形成する、などの方法が試みられている。

しかしながら、①の方法にあつては、 Li_3N の粉末間の接触抵抗が大きく、成形ペレットの抵抗値が粉末自体の抵抗値の約 100 倍程度の値となる。しかも、厚みを薄くすることには製造上限界があり、また、あまり薄くすると成形ペレットの機械的強度が低下して電池を組立てる際の破損事故が多発するようになる。したがつて、電池の内部抵

(4)

チウムと珪素、錳、アルミニウムの合金系の如きリチウムイオン源となる材料であり、固体電解質層がポリメチルメタクリレート (PMMA) に Li イオンを含有する塩類即ち過塩素酸リチウム (LiClO_4)、弗化リチウム (LiF)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、塩化リチウムアルミニウム (LiAlCl_4)、硼弗化リチウム (LiBF_4)、磷弗化リチウム (LiPF_6) の群から選ばれる少なくとも 1 種のリチウム塩とポリエチレングリコール (PEG) ポリプロピレンオキシド (PPO) の少なくとも 1 種から成る複合物であり正極が、活物質として、二硫化チタン (TiS_2)、二硫化鉄 (FeS_2)、二硫化バナジウム (VS_2)、二硫化モリブデン (MoS_2)、リン硫化ニッケル (NiPS_3)、リンセレン化鉄 (FePS_3)、少量のリチウムを含む二酸化コバルト (Li_xCoO_2 : $0 < x < 1$)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、三酸化モリブデン (MoO_3)、三酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、硫化銅 (Cu_2S)、三硫化モリブデン (MoS_3)、ヨウ化鉛 (PbI_2)、ヨウ化ビスマス (BiI_3)、ヨウ化アンチモン (SbI_3) の群

(5)

(6)

から選ばれる少くとも1種の化合物を^(含有)包含して成ることを構成上の特徴とするものである。

本発明の電池は通常は次のようにして構成される。PMMA及び LiClO_4 、或いはこれにかわるべきリチウム塩類、PEG等の所定量をメチルイソブチルケトン(MIBK)或いはこれにかわるべき溶媒中に溶解する。ついでこの溶液を正極板或いは負極板上に塗布する。正、負極いずれに塗布するかは電池全体の構成の都合による。例えば正極に用いる活物質の電子導電性の不足を補うために金属鉛、グラファイト等の導電剤を活物質中に混合する場合、このような複合物を蒸着、スパッター等の薄膜形成法で製造することは不可能であり、且負極上に形成された電解質にこのような正極を圧接しても十分な接触は得難いので、まず正極上に塗布し製膜する。更にその上へリチウム或いはリチウム合金を蒸着、スパッタ等により付着せしめて電池とする。しかし、容易に蒸着或いはスパッターできるような正極材料でしかも電子導電性が大きく、電子導電材を混ざる必要のない場合は、

(7)

(最大粒径 $200\mu\text{m}$)を20容量%混合し $3\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した円板($11\text{mm}\phi$, 0.5mm 厚)、 BiI_3 粉(最粒径 $100\mu\text{m}$)に鉛粉(上記と同一品)を20vol%混合し同様に成形した円板(PbI_2 の場合と同一形状寸法)を準備した。

なお円板の一方の面には銅箔を貼りつけて集電極とした。

表 1

試料番号X	PMMA (mol)	LiClO_4 (mol)	PEG (mol)
1	0.03	0.06	0
2	0.03	0.12	0
3	0.03	0.06	0.04
4	0.03	0.12	0.04
5	0.03	0.06	0.08
6	0.03	0.12	0.08

次にこれらの円板の銅箔を貼りつけなかつた面に上記溶液をガラス棒で塗りつけ、そのまま乾燥器中に入れ 70°C で1時間乾燥し、ついで減圧(10^{-1}mmHg 以下)下で 120°C で1時間乾燥した。液量

(9)

負極上に製膜し、その上へ正極材を蒸着等により付着せしめてもよい。塗布後の製膜には、まず常温で或る程度の乾燥後、加熱して溶媒を蒸発させる。乾燥温度は 150°C 以下程度である。なお膜の厚みを大にしないためには塗布後スピナーを使用することが有効である。

このような方法で電解質膜を形成することにより容易に厚さを $10\mu\text{m}$ 以下とすることが出来、その結果同一体積でも活物質量を多くすることが出来る。またその抵抗も $10^4\Omega\text{-cm}$ 以下とすることが出来る。

〔発明の実施例〕

以下に実施例について述べる。

乾燥したMIBKに LiClO_4 に対し重量比で21%の LiClO_4 を加えた溶液、同じく乾燥したMIBKに対して重量比で10%のPMMAを加え、更にPEGの所定量を加えた後、激しく攪拌して均一化した溶液を用意し、表1に示すような割合で LiClO_4 , PMMA, PEGを含有した溶液を用意した。

一方 PbI_2 粉(最大粒径 $100\mu\text{m}$)に鉛(Pb)粉

(8)

を同様にしたガラス板上の膜厚は約 $1.5\mu\text{m}$ である。

このようにして PbI_2 及び BiI_3 上に生成した複合樹脂膜上にリチウムを蒸着し、その上に銅板を貼りつけリチウム極側の集電極とした。

これらの電池はすべて、 Li/PbI_2 では 1.78V , Li/BiI_3 では 2.26V の開放電圧を示した。これらの電池の内部抵抗を 1KHz の交流で測定した結果を Li/PbI_2 電池(表2)、 Li/BiI_3 電池(表3)についてそれぞれに示す。但し表中のXは表1の高分子複合膜の試料番号を示す。

表 2. $\text{Li}/\text{X}/\text{PbI}_2$ 電池 表 3. $\text{Li}/\text{X}/\text{BiI}_3$ 電池

X	電池内部抵抗($\text{K}\Omega$)	X	電池内部抵抗($\text{K}\Omega$)
1	600	1	750
2	380	2	330
3	6	3	7
4	3	4	3
5	1.0	5	1.1
6	0.4	6	0.3

表2, 表3の結果にみられるように、PEGの

添加による低抵抗化の効果は顕著である。

〔 発 明 の 効 果 〕

以上の結果から明らかな如く本発明に係る固体電池では低抵抗な電解質膜を容易に製造する事が可能となり、実用上有益なものとなる。

代理人 弁理士 則 近 憲 佑 (他 1 名)

(11)

PAT-NO: JP359071263A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59071263 A
TITLE: SOLID BATTERY
PUBN-DATE: April 21, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IMAI, ATSUO	
MIYAMURA, MASATAKA	
SUGIUCHI, MASAMI	
MATAKE, SHIGERU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP57181368
APPL-DATE: October 18, 1982

INT-CL (IPC): H01M006/18 , H01B001/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To realize low resistance of a solid battery by simply forming an electrolyte film with a composite solid electrolyte consisting of polymethylmethacrylate (PMMA), lithium salt and polyethylenegricol or polypropylene oxido.

CONSTITUTION: In a solid battery, a negative pole layer is composed of

a metal Li or alloy or compound which supplies Li ion, while a solid electrolyte is made of a compound consisting of PMMA, Li salt such as one or more of LiClO₄, LiF, LiCl, LiBr, LiAlCl₂, LiBF₄, LiPF₆ and one or more of polyethyleneglicol and polypropyleneoxido. The positive pole contains one or more of TiS₂, FeS₂, VS₂, MOS₂, MiPS₃, FePSe₃, CoO₂ including a small amount of Li, V₂O₃, MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, Cu₂O, MoS₃, PbI₂, BiI₃ and SbI₃ as an active substance.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio